UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

DINITROBROMBENZOL

AUF

NATRACETESSIGESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

JAKOB HECKMANN

AUS

BÖCHINGEN (RHEIN-PFALZ).

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI.

1882.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *J. Wislicenus*, spreche ich für die mir bei Ausführung dieser Arbeit stets in reichstem Masse gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Die von *Wislicenus* näher studirte Reaction zur Darstellung substituirter Acetessigester giebt uns — namentlich seit dem von *Conrad* und *Limpach*[1]) modificirten Verfahren — eine ausgezeichnete Methode an die Hand, durch Verseifung dieser Ester Verbindungen darzustellen, die auf anderen Wegen nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Bisher hat man nach dieser Methode mit Erfolg nur halogensubstituirte Körper aus der Fettreihe auf Natracetessigester einwirken lassen; es war daher von theoretischem wie praktischem Interesse zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die Reaction auch bei Halogenderivaten der Benzolreihe stattfinde.

Bekanntlich ist die Bindung der Halogenatome im Benzolkerne eine weit festere, als in den Methanderivaten, daher dieselben meistens nicht mittelst doppelter Umsetzung durch andere Gruppen ausgetauscht werden können. In Folge dieser festen Bindung findet zwischen Monohalogenbenzol und Natracetessigester keinerlei Einwirkung statt.

Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass die Halogene beim Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern bedeutend reactionsfähiger werden. Es war desshalb zu er-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 192 p. 153.

warten, dass bei Einführung dieser ein Austausch stattfinden würde.

Das erste in dieser Richtung zu untersuchende Glied wäre Mononitrohalogenbenzol gewesen. Mündlicher Mittheilung des Herrn Prof. *Wislicenus* zufolge, der schon früher hierüber Versuche anstellte, findet hier jedoch keine Einwirkung statt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. *Wislicenus* studirte ich die Einwirkung von Dinitrobrombenzol, als nächstes Glied in dieser Reihe, auf Natracetessigester.

Darstellung von Dinitrobrombenzol.

Dinitrobrombenzol erhielt ich durch Nitriren von Brombenzol, welch' letzteres zweckmässig durch Einwirkung von 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Benzol in der Kälte erhalten wird. Unter Entwickelung von Bromwasserstoff, welcher in einer Vorlage mit Wasser absorbirt wird, bildet sich nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$$

Monobrombenzol neben sehr wenig Dibrombenzol. Das Ganze lässt man etwa 8 Tage stehen, schüttelt schliesslich den Rückstand behufs Entfernung des überschüssigen Broms und Bromwasserstoffes mit Natronlauge und unterwirft das von Natronlauge durch Waschen mit Wasser befreite und getrocknete Brombenzol der fraktionirten Destillation, wobei die bei 153—156° übergehende Fraktion (Sp. d. reinen Verb. 154° C) benützt werden kann. Durch Nitriren von Brombenzol mit mehr als der berechneten Menge rauchender, chlorfreier Salpetersäure entsteht zunächst Mononitrobrombenzol und zwar die Para- und Orthoverbindung, welche beide nach Verlauf der heftigen Reaction durch Zusatz eines Gemisches concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure direkt zu Dinitrobrombenzol der Struktur 1, 2, 4 nitrirt werden. Nach dem Erkalten scheidet sich Dinitrobrombenzol

in festem Zustande aus, das nach Auswaschen der Säure und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sich als ein schön krystallisirter, gelblicher Körper vom Schmelzpunkt 72° ergiebt.

Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Natracetessigester.

Bei der Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Natracetessigester hoffte ich, analog derjenigen von Chlormethan auf Natracetessigester, Dinitrophenylacetessigester nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ CNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_3(NO_2)_2Br = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{<}H \\ | \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaBr$$

zu erhalten.

In einem ersten Versuche wurde eine Menge Natrium in der von *Conrad* und *Limpach* angegebenen Weise in der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und nach Abkühlung die berechnete Menge Acetessigester hinzugegeben. Nach vollständiger Mischung wurde die entsprechende Quantität einer heiss gesättigten Lösung von Dinitrobrombenzol (in kaltem Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich) allmälig und unter Umschütteln eingetragen.

Sofort trat lebhafte Reaction unter Rothbraunfärbung und merkliche Abscheidung von Bromnatrium ein.

Das Ganze wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach 4—5 Stunden keine oder nur noch schwach alkalische Reaction vorhanden war. Während des Kochens gieng die ursprünglich rothbraune Farbe in eine vollständig schwarze über, ein Zeichen partieller Zersetzung.

Da augenscheinlich die Zersetzung in Folge des Kochens eingetreten, so wurde das Ganze, ohne den Alkohol abzudestilliren, mit Wasser versetzt, worauf sich viel Schmiere,

durchsetzt von einem krystallinischen Körper, abschied. Das Wasser wurde abgegossen, der Rückstand zur Entfernung von Bromnatrium mit destillirtem Wasser ausgewaschen und schliesslich zur völligen Abscheidung des krystallisirten Körpers einige Tage stehen gelassen. Mit Hülfe der Wasserluftpumpe konnte durch Absaugen die Schmiere der Hauptsache nach entfernt werden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte sich, dass das Reactionsproduct aus einem Gemenge zweier Körper bestand, die sich durch Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkte, Farbe u. s. w. wesentlich unterschieden.

Der eine dieser Körper von bernsteingelber Farbe löste sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem dagegen und in Aether leicht und schmolz bei 94° C. Der andere von vollständig weisser Farbe, war in kaltem Alkohol so gut wie nicht, schwer in heissem und Aether löslich und besass den Schmelzpunkt 150,5° C. Beide Körper liessen sich durch oftes Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Aether trennen.

Da die Ausbeute eine ungemein geringe war, so unterwarf ich diese Körper der Analyse vorerst noch nicht, bis ich grössere Quantitäten in Händen hatte. Zu diesem Zwecke nahm ich in einem 2. Versuche grössere Mengen in Arbeit mit der Modifikation, dass ich sowohl von Acetessigester als Dinitrobrombenzol $^1/_{10}$ Molek. Ueberschuss anwendete, um zu verhindern, dass, bei einer allfälligen Zersetzung des Acetessigesters, das dann in dem Masse überschüssige Natriumäthylat verseifend wirke.

Die Reaction verlief wie im ersten Falle; beim Kochen trat Schwarzfärbung und nach etwa 5 Stunden Neutralität ein. Auch in diesem Falle entstand neben sehr viel Schmiere der gelbe und weisse Körper, ebenso war die Ausbeute eine geringe zu nennen.

Durch einen dritten und vierten Versuche überzeugte ich mich, dass die Ausbeute eine um so geringere, je länger gekocht wird und dass in diesem Falle neben massenhafter Schmiere vorzugsweise der weisse Körper sich bildet.

Bevor ich nun weitere Versuche in dieser Richtung anstellte, schritt ich zur Analyse der vollständig gereinigten Körper, welche beide, weil schwach explosiv, in einem langen Kupferschiffchen vermischt mit Kupferoxyd verbrannt wurden.

Der gelbe bei 60° C getrocknete Körper lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

1) 0,2702 gr ergaben
   0,4807 gr CO_2 entspr. 0,1311 gr C.
   Wasserbestimmung verunglückt.
2) 0,2880 gr. ergaben
   0,5172 gr CO_2 u. 0,1107 gr H_2O entspr.
   0,14105 gr C u. 0,0123 gr H.
3) 0,2591 gr ergaben
   0,4627 gr CO_2 u. 0,0958 gr. H_2O entspr.
   0,12620 gr C u. 0,01065 gr H.
4) 0,3110 gr ergaben bei der Stickstoffbestimmung
   24,7 ccm N bei 5,5° C u. 738,9 mm Druck.
5) 0,3220 gr lieferten ebenso
   26,2 ccm N bei 12° C u. 750,2 mm Druck.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	48,52	48,97	48,67	—	—
H	—	4,27	4,11	—	—
N	—	—	—	9,42	9,65
O	—	—	—	—	—

Diese Zahlen stimmen gut zur Formel des gewünschten Dinitrophenylacetessigesters, nach der sich berechnet:

C_{12}	= 144	=	48,65
H_{12}	= 12	=	4,05
N_2	= 28	=	9,46
O_7	= 112	=	37,84
	296		100,00

Der Dinitrophenylacetessigester ist in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich und unlöslich in Petroleumäther und Wasser. Aus sehr verdünntem, heissem Alkohol krystallisirt er in gelben Blättchen, aus Aether, Benzol und Chloroform beim langsamen Verdunsten in prachtvoll bernsteingelben anscheinend dem triklinen Systeme angehörenden Säulen, welche bei 94° C unverändert schmelzen. In ätzenden Alkalien löst sich der Ester leicht mit rothbrauner Farbe; Säuren scheiden daraus ihn unverändert wieder ab. Mit Hülfe dieser Eigenschaft lässt sich der Ester von dem überschüssigen Dinitrobrombenzol trennen.

Weisser Körper.

Der bei 100° getrocknete Körper lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

1) 0,2747 gr Subst. gaben
   0,4583 gr CO_2 u. 0,0736 gr H_2O entspr.
   0,12499 gr C u. 0,00818 gr H.
2) 0,3520 gr gaben
   0,5887 gr CO_2 u. 0,0990 gr H_2O entspr.
   0,16055 gr C u. 0,0110 gr H.
3) 0,2068 gr gaben bei der Stickstoffbestimmung
   23,5 ccm N bei 12,1° C u. 738,8 mm Druck.
4) 0,2989 gaben ebenso
   34,50 ccm N bei 9,5° C u. 741,2 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_5$			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	= 96	= 45,71	45,50	45,60	—	—
H_6	= 6	= 2,82	2,98	3,12	—	—
N_2	= 28	= 13,33	—	—	13,10	13,50
O_5	= 90	= 38,10	—	—	—	—
	210	100,00				

Der weisse Körper ist in heissem Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Benzol und ziemlich schwer in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, während kalter Alkohol und Petroleumäther so viel wie nichts aufnehmen. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in Blättchen, aus Benzol in Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 150,5° C.

In Wasser unlöslich, löst er sich in wässerigen, noch leichter in alkoholischen Aetzalkalien. Bei Anwendung conc. wässeriger Aetzalkalien scheiden sich die entsprechenden Alkalisalze aus. Dieselben sind krystallinische gelblich metallartig schimmernde, ziemlich unbeständige Verbindungen, die getrocknet beim Erhitzen heftig explodiren. Sie lösen sich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe. In wässeriger Lösung sind die Alkalisalze sehr unbeständig; denn schon nach einigen Stunden wird die blaue Farbe missfarbig und bei starker Verdünnung ist innerhalb eines Tages unter Regeneration des urspr. weissen Körpers vollständige Entfärbung eingetreten. Wahrscheinlich erfolgt die Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, da beim Einleiten von Kohlensäure die blaue Lösung verhältnissmässig bald farblos wird.

Der leichten Zersetzbarkeit in wässeriger Lösung wegen können diese Salze nicht auf dem gewöhnlichen Wege rein dargestellt werden. Zur Analyse tauglich erhielt ich jedoch die Kaliverbindung dadurch, dass ich eine kalt gesättigte Lösung des weissen Körpers in Benzol vorsichtig mit einer zur vollständigen Umsetzung nicht hinreichenden Menge conc. alkoholischer Kalilauge versetzte, was daran ersichtlich, dass das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge Blaufärbung gab. Das Kaliumsalz ist in Benzol unlöslich und setzt sich daher nach kurzer Zeit in krystallinischem Zustande ab. Der Niederschlag wurde abfiltrirt u. solange mit heissem Benzol ausgewaschen, als das Filtrat mit alk. Kalilauge noch Blaufärbung gab.

Das Kalisalz besitzt getrocknet einen metallartig, bläulich schimmernden Glanz; in der Hitze explodirt es heftig.

Mehrere Kaliumbestimmungen wurden von der bei 100—110° getrockneten Substanz durch Abrauchen mit conc. SO_4H_2 ausgeführt.

1) 0,4040 gr Subst. lieferten
   0,1023 gr K_2SO_4 entspr. 0,0459 gr. K
2) 0,3910 gr lieferten
   0,0965 gr K_2SO_4 entspr. 0,04332 gr K.
3) 0,3638 gr lieferten
   0,0908 gr K_2SO_4 = 0,04076 gr K.

I.	II.	III.
11,36	11,08	11,20

Diese Zahlen stimmen für eine Verbindung $2C_8H_5KN_2O_5 . C_8H_6N_2O_5$, wonach sich 11,07% K. berechnet.

Was die Natur des weissen Körpers betrifft, so leitet sich dieser unzweifelhaft von der Dinitrophenylessigsäure durch Entziehung von Sauerstoff ab

$$C_8H_6N_2O_6 - O = C_8H_6N_2O_5.$$

Ein Theil des bei der Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Natracetessigester entstandenen Dinitrophenylacetessigesters wird beim Kochen verseift und gleichzeitig reducirt. Sehr wahrscheinlich bleibt hiebei das Molekul nicht einfach, sondern es findet eine Verdreifachung statt $3C_8H_6N_2O_5 = C_{24}H_{18}N_6O_{15}$, wofür ganz besonders das Kaliumsalz spricht, dem dann die Formel $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ zukommt.

Reduction des weissen Körpers mit alkoholischer Kalilösung.

Versuchsweise erhitzte ich am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine Menge des weissen Körpers mit alkoh. Kalilauge. Die anfangs rein blaue Farbe der Lösung gieng bald in eine intensiv schwarze über, dabei trat deutlich Geruch nach Ammoniak auf. Zur Nachweisung dieses wurde reine Salzsäure vorgelegt. Nach etwa 3stündigem Kochen

unterbrach ich das Erhitzen, dampfte die Salzsäure in der Vorlage rasch auf dem Wasserbade ab, wobei ein kryst. weisser Körper zurückblieb, der mit Platinchlorid einen in Aether und Alkohol unlöslichen, gelben krystallinischen Niederschlag gab und sich somit als Salmiak erwies.

Beim Ansäuern des Reactionsproductes mit Schwefelsäure trat unter Abscheidung eines amorphen schwarzen Niederschlags Gasentwickelung in Form gelbrother Dämpfe ein, die sich durch ihren Geruch als salpetrige Säure zu erkennen gaben. Zum definitiven Nachweise dieser wurden die entweichenden Gase in Kaliumjodat freie Jodkaliumlösung geleitet; sofort schied sich massenhaft Jod aus, das an der Blaufärbung des Stärkekleisters erkannt wurde.

Der beim Ansäuern abgeschiedene Niederschlag erwies sich bei näherer Untersuchung als Säure. Dieselbe ist charakterisirt durch ihr schwarze Farbe und Unlöslichkeit in Wasser, kaltem und heissem Alkohol, Benzol, Aether etc. In Alkalien löst sie sich mit intensiv schwarzer Farbe, aus welcher Lösung sie durch Säuren in vollständig amorphem Zustande wieder abgeschieden wird. Die Lösung der Alkalisalze giebt mit den übrigen löslichen Metallsalzen amorphe, schwarze, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge der betreffenden Salze. Weder Säure noch Salze verlieren beim Kochen mit Thierkohle etwas an ihrer intensiven Färbung.

Zur Analyse wurde die Säure durch oftes Aufnehmen in Ammoniakflüssigkeit und Wiederausfallen durch Schwefelsäure möglichst gereinigt und bei 100° bis zum const. Gewichte getrocknet.

1) 0,2148 gr Subst.
0,0021 gr Asche (aus Fe_2O_3 bestehend)
0,2127 gr ergaben
0,4575 gr CO_2 u. 0,0616 gr. H_2O entspr.
0,12477 gr C u. 0,00684 gr H.

2) 0,2272 angew. Subst.
0,0013 gr Asche
0,2259 gr ergaben
0,4853 gr CO_2 u. 0,0621 gr H_2O entspr.
0,13235 gr C u. 0,00690 gr H.
3) 0,2707 angew. Subst.
0,0021 gr Asche
0,2686 gr lieferten bei der Stickstoffbest.
18,8 Ccm N bei 24,7° C u. 747,5 mm Druck.
4) 0,2842
0,0022 gr Asche
0,2820 gr lieferten ebenso
19,8 ccm N bei 25,8° C u. 746.0 mm Druck.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	58,66	58,59	—	—
H	3,21	3,05	—	—
N	—	—	7,69	7,72
O	—	—	—	—

Silbersalz.

Das Silbersalz, aus dem Ammonsalze durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, stellt getrocknet ein amorphes schwarzes Pulver dar. Die vacuumtrockne Substanz lieferte bei der Analyse:

1) 0,2688 gr Subst. gaben
0,4202 gr CO_2 u. 0,0572 gr H_2O entspr.
0,1146 gr C u. 0,006356 gr H.
Silberbestimmung verunglückt.
2) 0,2253 gr gaben
0,3558 gr CO_2 u. 0,0478 gr H_2O entspr.
0,09704 gr C u. 0,40531 gr H
0,0554 gr Ag.

	Gefunden:	
	I.	II.
C	42,63	43,07
H	2,37	2,36
Ag	—	24,59

Als ein Versuch zur Aufstellung einer Formel für die bei 100° getrockneten Säure mag die Formel $C_{18}H_{30}N_6O_{18} + H_2O$ gelten, für die sich ergiebt C = 57,83% H = 3,21 N = 8,43.

Dieselbe würde sich aus 2 Mol. des weissen Körpers durch Austritt von 6 Mol. HNO_2 ableiten. Dem Silbersalze käme die Formel $C_{18}H_{27}Ag_3N_6O_{18} + 4H_2O = C_{18}H_{35}Ag_3N_6O_{22}$ zu, wonach sich berechnet C = 42,01% H = 2,55 Ag = 23,63.

Der Vorgang bei der Reduction wäre also folgender:

2 Mol. weisser Körper = $C_{18}H_{36}N_{12}O_{30}$ würden geben

1 Mol. schwarze Säure $C_{18}H_{30}N_6O_{18} + H_2O$ und diese das Silbersalz $C_{18}H_{27}Ag_3N_6O_{18} + 4H_2O$.

Mit Sicherheit lässt sich aus diesem Versuche nur sagen, dass bei der Behandlung des weissen Körpers mit alkohol. Kalilösung Reduction und Austritt von Stickstoff in Form salpetriger Säure stattfindet. Dabei wird die salpetrige Säure theilweise zu Ammoniak reducirt.

Darstellung des Dinitrophenylacetessigester.

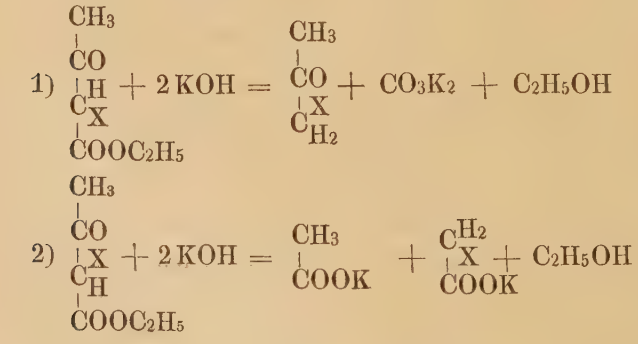
Bei der Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Natracetessigester fand nach den oben beschriebenen Versuchen beim Kochen stets Zersetzung statt, indem der gebildete Ester sich jedenfalls theilweise in den weissen Körper, zum grösseren Theile aber in Schmiere umsetzte. Ich suchte daher bei weiteren Versuchen, sobald die Reaction eingeleitet war, jede Erwärmung zu vermeiden. Die Mengenverhältnisse wurden wie früher genommen, die heiss gesättigte alkohol. Lösung von Dinitrobrombenzol nach und nach unter Umschütteln

zu dem Gemische von Acetessigester u. Natriumaethylat eingetragen und das Ganze bei 20—25° stehen gelassen. Nach etwa 7 Tagen zeigte das Gemisch neutrale Reaction; dabei war die urspr. rothbraune Farbe kaum dunkler geworden. Die weitere Untersuchung ergab nun das erfreuliche Resultat, dass in der That in diesem Falle die Reaction ganz glatt verlief; neben Ester hatte sich nur äusserst wenig Schmiere und keine Spur des weissen Körpers gebildet. Letztere Thatsache lässt über die Natur des weissen Körpers bezüglich seiner Abstammung keinen Zweifel mehr und bestätigt in eclatanter Weise die weiter oben ausgesprochene Ansicht, dass derselbe durch Verseifung des Esters entsteht und sich von der Dinitrophenylessigsäure ableitet.

Mehrere in dieser Richtung angestellten Versuche hatten immer dasselbe Resultat; die Ausbeute an Ester war eine sehr gute zu nennen.

Verseifung des Esters mit alkohol. Kalilauge.

Die Verseifung von Acetessigestersubstitutionsproducten geht, wie *Wislicenus*[1]) nachgewiesen, nach zwei Richtungen vor sich, der sogen. Kohlensäure-Ketonrichtung und der Säurerichtung, nach den Gleichungen:



---

[1] Ann. Chem. 186 p. 161.

Das Mehr oder Weniger der einen oder anderen Richtung hängt von dem angewandten Verseifungsmittel und der Concentration desselben ab.

Bei Anwendung conc. alkohol. Kalilauge sollte der Dinitrophenylacetessigester in Essigsäure, Alkohol und Dinitrophenylessigsäure gespalten werden, welche letztere schon früher von *Radziszewski* [1]) durch Nitriren von Paranitrophenylessigsäure und neuerdings von *S. Gabriel* u. *R. Meyer* [2]) durch Nitriren von Phenylessigsäure erhalten wurde.

Eine Menge Ester wurde mit der doppelten Menge 20prozentiger Kalilösung circa 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; dabei nahm die anfangs rothbraune Lösung bald eine intensiv schwarze Farbe an.

Auch in diesem Falle entwickelte sich Ammoniak und beim Ansäuern des Verseifungsrückstandes salpetrige Säure und wurden beide, wie schon bei der Reduction des weissen Körpers beschrieben, nachgewiesen.

Beim Ansäuern schied sich ein schwarzer, amorpher, in Alkalien leicht löslicher Niederschlag aus, der sich im Uebrigen der oben beschriebenen schwarzen Säure ganz analog verhielt. Die alkalische Lösung gab wie diese mit den übrigen löslichen Metallsalzen schwarze, unlösliche amorphe Niederschläge der betreffenden Salze, von denen das Silbersalz jedoch insofern abwich, als es in diesem Falle explosiv war.

Dem Filtrate konnte durch Ausschütteln mit Aether nur eine geringe Menge eines gelblichen kryst. Körpers entzogen werden, dessen Schmelzpunkt bei 154° gefunden wurde. Zur Untersuchung war die Menge jedoch nicht hinreichend.

---

[1]) Berl. Ber. II. 260.

[2]) Berl. Ber. XIV. 823.

Zur Prüfung auf Essigsäure wurde die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit überdestillirt, das farblose, sauer reagirende Destillat mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Abdunsten des Alkohols einen pulverigen Rückstand, der mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag gab. Dieser in heissem Wasser gelöst, schied sich beim Erkalten in den für Silberacetat charakteristischen langen, platten Nadeln aus.

Darnach fand die Spaltung nach der Säurerichtung und zwar, wie aus der Abwesenheit des Dinitrophenylacetons hervorgieng, nur nach der Säurerichtung statt. Hiebei entstand jedoch nicht die gewünschte Dinitrophenylessigsäure, sondern ein Reductionsproduct dieser: die schwarze Säure.

Nicht anders war das Resultat bei Anwendung wässeriger Kalilauge; die Reduction erfolgte in diesem Falle ohne Zweifel durch den bei der Verseifung sich abspaltenden Alkohol.

Die im ersten Versuche erhaltene schwarze Säure, durch öfteres Aufnehmen in Ammoniakflüssigkeit und Wiederausfällen durch Säuren möglichst gereinigt, lieferte bei 100° getrocknet bei der Elementaranalyse:

1) 0,2305 gr angew. Subst.
   0,0024 gr Asche (Fe_2O_3)
   0,2281 gr ergaben
   0,4474 gr CO_2 u. 0,0635 gr H_2O entspr.
   0,12202 gr C u. 0,00705 gr H.
2) 0,1900
   0,0017 gr Asche
   0,1883 gr ergaben
   0,3712 gr CO_2 u. 0,0497 gr H_2O entspr.
   0,10123 gr C u. 0,00552 gr H.

3) 0,3019
0,0030 gr Asche
0,2989 gr ergaben bei der Stickstoffbestimmung:
24,3 ccm N bei 22,5° C u. 750,8 mm Druck.

4) 0,3055
0,0029 gr Asche
0,3026 gr ergaben ebenso
24,4 ccm N bei 23,5° C u. 749,5 mm Druck.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	53,49	53,76	—	—
H	3,09	2,93	—	—
N	—	—	9,07	8,93
O	—	—	—	—

Das Silbersalz dieser Säure, getrocknet ein amorphes schwarzes Pulver, konnte seiner Explosivität wegen nicht verbrannt werden und wurde daher zur Silberbestimmung ein gewogener Theil des vacuumtrocknen Salzes mit conc. Schwefelsäure abgeraucht und als Chlorsilber bestimmt.

0,4379 gr ergaben
0,1514 gr Ag_2Cl_2 entspr. 26,02% Ag.

Zur weiteren Untersuchung war die Menge der Säure zu gering. Bei der Verseifung grösserer Quantitäten Ester mit alkohol. Kalilauge erhielt ich nach 4—5 stündigem Kochen anscheinend dieselbe, in der That aber wesentlich verschiedene Säure, die der Elementaranalyse zufolge mit der Reductionssäure des weissen Körpers identisch schien. Auch darin stimmte sie mit jener überein, dass sie ein nicht explosives Silbersalz lieferte.

Die Säure, wie die frühere gereinigt und bei 100° getrocknet, ergab bei der Verbrennung:

1) 0,2471 gr angew. Subst.
0,0028 gr Asche

0,2443 gr lieferten
0,5201 gr CO_2 u. 0,0736 gr H_2O entspr.
0,14185 gr C u. 0,00818 gr H.

2) 0,2545
0,0033 gr Asche
0,2512 gr lieferten
0,5338 gr CO_2 u. 0,0744 gr. H_2O entspr.
0,14559 gr C u. 0,00826 gr H.

3) 0,283
0,0025 gr Asche
0,2788 gr lieferten bei der Stickstoffbestimmung
20,7 ccm N bei 24,7° C u. 750,5 mm Druck.

4) 0,2841
0,0025 gr Asche
0,2816 gr gaben ebenso
20,5 ccm N bei 24,0° C u. 749,3 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{30}N_6O_{18} + H_2O$			Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{18}	= 576	= 57,83	58,06	57,96	—	—
H_{32}	= 32	= 3,21	3,35	3,29	—	—
N_6	= 84	= 8,43	—	—	8,18	8,04
O_{19}	= 304	= 30,53	—	—	—	—
	996	100,00				

Das vacuumtrockne, nicht explosive Silbersalz lieferte bei der Analyse:

0,1934 gr Subst. ergab
0,2966 gr CO_2 u. 0,0467 gr H_2O entspr.
0,0809 gr C u. 0,0052 gr H u. 0,0477 gr Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{27}Ag_3N_6O_{18} + 4H_2O$		Gefunden
C	42,01	41,83
H	2,55	2,68
Ag	23,63	24,66

Danach gieng diesmal die Reduction weiter, was nur eine Folge des längeren Kochens sein konnte, da die Verseifung genau unter denselben Bedingungen vorgenommen wurde, wie im ersten Falle.

Nicht sicher, ob nun ein fertiges Product vorliege, kochte ich in einem weiteren Versuche eine Menge Ester circa 18 Stunden mit alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade, schied hierauf einen Theil der schwarzen Säure durch Schwefelsäure ab und behandelte diesen abermals mit alkoholischer Kalilauge. Da nach einstündigem Kochem keine salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte, war die Reduction als beendet zu betrachten. Diese Säure abgeschieden und wie die früheren gereinigt, lieferte bei der Analyse Zahlen, die ihre Identität mit der vorigen, sowie der Reductionssäure aus dem weissen Körper genügend darthun.

1) 0,2636 gr angew. Subst.
0,0059 gr Asche
0,2557 gr ergaben
0,5546 gr CO_2 u. 0,0841 gr H_2O entspr.
0,15125 gr C u. 0,00934 gr H.

2) 0,2487
0,0053 gr Asche
0,2434 gr ergaben
0,5207 gr CO_2 u. 0,0752 gr H_2O entspr.
0,14201 gr C u. 0,00835 gr H.

3) 0,3154
0,0069 gr Asche
0,3085 gr ergaben bei der Stickstoffbestimmung
20,21 ccm N bei 7° C u. 769,3 mm. Druck.

4) 0,2820
0,0062 gr Asche
0,2758 gr ergaben ebenso
19,38 ccm N bei 4,0° C und 752,9 mm Druck.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	58,69	58,34	—	—
H	3,63	3,43	—	—
N	—	—	8,03	8,62
O	—	—	—	—

Auch das Silbersalz dieser Säure lieferte mit dem vorigen übereinstimmende Zahlen.

1) 0,3653 gr angew. Salz
0,0100 gr Asche
0,3553 gr ergaben
0,5449 gr CO_2 u. 0,0740 gr H_2O entsprechend
0,14861 gr C u. 0,00822 gr H und
0,0977 gr — 0,0010 gr Asche = 0,0875 gr Ag.

2) 0,2970
0,0082 gr Asche
0,2888 gr ergaben
0,4433 gr CO_2 u. 0,0628 gr H_2O entsprechend
0,1209 gr C u. 0,00697 gr H und
0,0804 — 0,0082 gr Asche = 0,0722 gr Ag

Gefunden:

	I.	II.
C	41,83	41,86
H	2,31	2,42
Ag	24,63	25,00

Die Asche war Eisenoxyd und wurde durch Auflösen des rückständigen Silbers in Salpetersäure und Wägen des zurückbleibenden Fe_2O_3 bestimmt. Ausserdem wurde das in I zurückbleibende Silber durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen als Chlorsilber direkt bestimmt und dabei erhalten: 0,1166 gr Ag_2Cl_2 oder 0,08775 gr Ag entsprechend 24,69% gegen 24,63 (aus der Differenz).

Den in den beiden letzten Versuchen nach Analysen identischen Säuren kommt ohne Zweifel eine ganz bestimmte

Zusammensetzung zu, während die im Silbersalze explosive Säure wahrscheinlich kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch verschiedener noch unfertiger Producte vorstellt.

Verseifung des Dinitrophenylacetessigesters mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Verseifung wurde durch Kochen mit ca. 10procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler vorgenommen und zum Nachweise etwa sich abspaltender Kohlensäure Barytwasser vorgelegt. Nach längerem Kochen entwickelten sich in der That beträchtliche Mengen Kohlensäure, was auf Ketonspaltung schliessen liess. Nach 4 Tagen schien der Ester der Hauptsache nach verseift. Im Laufe dieser Operation machte ich die Beobachtung, dass sich mit den Wasserdämpfen ein Körper verflüchtigte, der sich an den kälteren Stellen des Kühlers krystallinisch ausschied. Dieser wurde nach erfolgter Verseifung mit Wasserdämpfen überdestillirt. In dem trüben, sauren Destillate schied er sich nach einiger Zeit in Form weisser Krystallnädelchen ab und konnte durch Filtration erhalten werden. Das Filtrat wurde mit Aether einmal ausgeschüttelt, bei dessen Verdunstung nur noch eine sehr geringe Menge dieses Körpers hinterblieb. Nach 2maligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser blieb der Schmelzpunkt constant bei 70,5° C. Schmelzpunkt, wie die übrigen Eigenschaften wiesen auf Dinitrotoluol von der Constitution

$$C_6H_3\begin{cases} CH & 1 \\ NO_2 & 2 \\ NO_2 & 4 \end{cases}$$

hin.

Die vacuumtrockne Substanz lieferte bei der Verbrennung:

1) 0,1611 gr Substanz ergaben
0,2733 gr CO_2 u. 0,0495 gr H_2O entsprechend
0,0745 gr C u. 0,0556 gr H.

2) 0,2480 gr Subst. ergaben bei der Stickstoffbestimmung 31,1 ccm N bei 10° C u. 748,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$			Gefunden: I.	II.
C_7	= 84	=	46,25	46,27	—
H_6	= 6	=	3,30	3,41	—
N_2	= 28	=	15,38	—	15,13
O_4	= 64	=	35,17	—	—
	182		100,00		

Das saure mit Aether ausgeschüttelte Destillat wurde mit Soda eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser hinterliess beim Verdunsten ein weisses Pulver, das in wenig Wasser gelöst mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag gab. Beim Umkrystallisiren dieses wurden die für Silberacetat charakteristischen langen, platten Nadeln erhalten.

0,2801 gr Substanz lieferten beim Glühen 0,1810 gr Ag, entsprechend 64,62% ; für Silberacetat berechnet 64,67% Ag.

Nach Abdestilliren des Dinitrotoluol schied sich in dem Verseifungsrückstande neben unverändertem Ester und etwas Schmiere ein krystallinischer, gelblicher Körper aus, der sich bei näherer Untersuchung als Dinitrophenylessigsäure erwies.

Durch Aufnehmen in kohlensaurem Natrium von Ester und Schmiere befreit und durch Zusatz von Säure aus dieser Lösung wieder abgeschieden, wurde dieselbe nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit constantem Schmelzpunkte (Fp. 160°) erhalten.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2950 gr gaben
   0,4583 gr CO_2 u. 0,0723 gr H_2O entsprechend
   0,12499 gr C u. 0,00803 gr H.
2) 0,2528 gr gaben
   0,3934 gr CO_2 u. 0,0623 gr H_2O entsprechend
   0,10729 gr C u. 0,00692 gr H.
3) 0,2265 gr gaben bei der Stickstoffbestimmung
   23,34 ccm N bei 7,8° und 763,5 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH_2.COOH$			Gefunden: I.	II.	III.
C_8 = 96	=	42,48	42,40	42,44	—
H_6 = 6	=	2,65	2,72	2,73	—
N_2 = 28	=	12,39	—	—	12,52
O_6 = 96	=	42,48	—	—	—
226		100,00			

Dinitrophenylaceton hatte sich nicht gebildet. Die Verseifung erfolgte nur nach der Säurerichtung entsprechend der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C\!<\!\begin{array}{l} H \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{array} \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2[C_6H_3(NO_2)_2] \\ | \\ COOH \end{array} + C_2H_5OH;$$

dabei zerfiel ein Theil der gebildeten Dinitrophenylessigsäure durch langes Kochen in Dinitrotoluol und Kohlensäure:

$$C_6H_3\!\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ NO_2 \\ NO_2 \end{array} = C_6H_3\!\begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{array} + CO_2$$

Sämmtliche entwickelte Kohlensäure entstammte dieser Reaction und nicht einer Ketonspaltung, wie anfangs vermuthet wurde.

Zur Darstellung von Dinitrophenylessigsäure nach dieser Methode empfiehlt es sich von Zeit zu Zeit — etwa alle 8 Stunden — die gebildete Säure einfach durch Filtration zu entfernen, um sie der Zersetzung in Toluol und CO_2 zu entziehen. Auf dem Filter bleibt der unveränderte Ester als Oel, das beim Erkalten erstarrt, während sich im Filtrate die Säure neben wenig Dinitrotoluol ausscheidet. Der zurückbleibende Ester wird direkt weiter gespalten. So gelingt es, denselben fast vollständig in der gewünschten Weise zu zerlegen und dürfte sich diese Methode zur Darstellung der Dinitrophenylessigsäure empfehlen, umsomehr, da ausser etwas Dinitrotoluol nur Säure und diese sofort rein erhalten wird. Von dem beigemengten Dinitrotoluol wird sie durch Sodalösung getrennt, in welcher letzteres unlöslich ist.

Dinitrophenylessigsäure ist in heissem Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer dagegen in Petroleumäther und fast unlöslich in kaltem Wasser. Aus sämmtlichen Lösungsmitteln krystallisirt sie in weissgelben Nadeln, die bei 160° schmelzen. In allen ihren Eigenschaften erweist sie sich mit der von *Radziszewski* und von *Gabriel* und *Meyer* dargestellten identisch. Die Angabe dieser Forscher, dass die Dinitrophenylessigsäure über den Schmelzpunkt erhitzt, sich quantitativ in Dinitrotoluol und CO_2 spaltet, kann sich bestätigen.

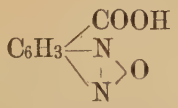
Die vollständig getrocknete Säure wurde in einem Kölbchen, das mit Natronkalkröhrchen in Verbindung stand, im Paraffinbade etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte, wurde gereinigte Luft durch den Apparat gesogen, um die letzten Spuren Kohlensäure in die Absorptionsröhrchen überzuführen.

0,6611 gr Substanz ergaben hiebei
0,5300 gr Dinitrotoluol und
0,1300 gr CO_2.

	Berechnet	Gefunden
Dinitrotoluol	80,53	80,17
CO_2	19,47	19,66
	100,00	99,83

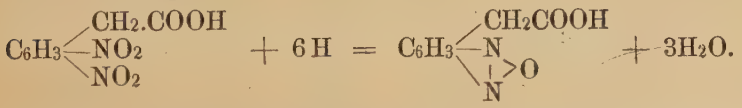
Reduction der Dinitrophenylessigsäure durch Natriumamalgam.

Victor Mayer und *Michler*[1]) haben durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoesäure in alkalischer Lösung eine schwarze Säure erhalten, welche, wie die oben beschriebenen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war und deren lösliche Alkalisalze mit den übrigen Metallsalzen unlösliche, schwarze amorphe Salze bildeten. Sie gaben ihr, verschiedenen Salzanalysen zufolge, die Formel



und benamten sie darnach Diazoxybenzoësäure.

Ich hoffte nun durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrophenylessigsäure eine der Diazoxybenzoesäure entsprechende Diazoxyphenylessigsäure zu erhalten nach der Gleichung

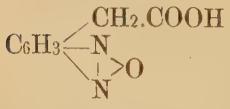


Zu der alkalischen Lösung der Säure trug ich allmälig bei guter Kühlung soviel Natriumamalgam ein, dass auf 1 Mol. Säure 10 Atome Natrium kamen. Dasselbe löste sich rasch ohne merkliche Gasentwickelung, wobei die Lösung intensiv schwarze Färbung annahm. Nach beendig-

[1]) Jahresberichte 74 p. 773.

ter Reaction wurde die alkalische Lösung durch Decantation vom Quecksilber getrennt. Beim Ansäuern fiel eine schwarze Säure nieder, die sich den früheren ganz analog verhielt. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die jedoch durchaus nicht zur Formel der erwarteten Säure stimmten.

1) 0,1855 gr angew. Substanz
   0,0046 gr Asche (Fe_2O_3)
   0,1809 gr gaben
   0,4047 gr CO_2 u. 0,0665 gr H_2O entsprechend
   0,11037 gr C u. 0,00739 gr H.
2) 0,1914
   0,0048 gr Asche
   0,1866 gr ergaben
   0,4174 gr CO_2 u. 0,0700 gr H_2O entsprechend
   0,11384 gr C u. 0,00778 gr H.
3) 0,2190 gr
   0,0055 gr Asche
   0,2135 gr ergaben bei der Stickstoffbestimmung
   11,9 ccm N bei 8° C u. 757 mm Druck.
4) 0,2303 gr
   0,0057 gr Asche
   0,2246 gr ergaben ebenso
   11,7 ccm N bei 7,5° C u. 756 mm Druck.

Berechnet für 		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	53,93	61,01	61,01	—	—
H	3,37	4,08	4,16	—	—
N	15,73	—	—	6,71	6,27

Die Reduction gieng in diesem Falle — sicher unter usAtritt von Stickstoff — viel weiter. Dieses zu prüfen, sowie um zu sehen, wie sich die Verhältnisse bei Anwen-

dung grösserer Natriummenge gestalten, nahm ich in einem 2. Versuche auf 1 Mol. Säure 24 At. Natrium in Form 4prozentigen Natriumamalgams. Für Aufnahme etwa entstehenden Ammoniaks wurde Salzsäure vorgelegt. Nach beendigter Reaction hinterliess dieselbe beim Eindampfen in der That Salmiak.

Die Säure abgeschieden und gereinigt lieferte bei der Analyse Zahlen, die allerdings beweisen, dass nun eine noch weiter gehende Reduction und zwar auf Kosten des Sauerstoffs der Säure stattgefunden.

1) 0,1727 gr
0,0022 gr Asche.
0,1705 gr gaben
0,0592 gr H_2O u. 0,4187 gr CO_2 entsprechend
0,00658 gr H u. 0,11419 gr C.

2) 0,2110 gr
0,0019 gr Asche
0,2091 gr ergaben bei der Stickstoffbestimmung
12,79 ccm N bei 11° C u. 761,8 mm Druck.

3) 0,1900 gr
0,0017 gr Asche
0,1883 gr ergaben ebenso
11,8 ccm N bei 10,5° C u. 758,5 Druck.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C	66,97	—	—
H	3,86	—	—
N	—	7,31	7,47

Ob in diesem Falle wirklich ein fertiges Product vorliege, oder ob bei Anwendung noch grösserer Natriummenge die Reduction noch weiter gehen würde, müsste natürlich erst durch einen 3. Versuch entschieden werden, wozu mir die Zeit fehlte.

Sicher nur geht aus diesen Versuchen hervor, dass Dinitrophenylessigsäure Natriumamalgam gegenüber sich anders verhält, wie die ihr so nah verwandte Dinitrobenzoësäure, indem bei ersterer die Reduction mit Austritt von Stickstoff verbunden ist. Eine Formel, die Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen könnte, lässt sich selbstverständlich für die Reductionssäuren aus Dinitrophenylessigsäure vorerst ebensowenig aufstellen, wie für die aus den Dinitrophenylacetessigester durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge erhaltenen. Was ihre Natur betrifft, so stehen sie in engster Beziehung zu letzteren und stellen nur — in Folge des kräftiger wirkenden Natriumamalgams — ein weitergehendes Stadium der Reduction vor. Wir haben schon bei der Verseifung des Esters durch alkoholische Kalilauge gesehen, dass je nach Dauer des Kochens der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt durch Austritt salpetriger Säure abnimmt, bis schliesslich nach längerem Erhitzen ein fertiges Product entsteht, das durch alkoholische Kalilauge nicht weiter reducirt werden kann. Unzweifelhaft würde jedoch auch hier, wenn nun stärkere Reductionsmittel wie Natriumamalgam einwirkten, die Reduction im obigen Sinne weiter verlaufen.

Eine kurze Uebersicht über diese verschiedenen Verhältnisse glaube ich am besten geben zu können, wenn ich das Mittel der einzelnen Analysen hier folgen lasse.

I. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 1) Dinitrophenylacetessigester wurden Säuren erhalten, welche lieferten:

	a) nach 3stündigem Kochen	b) nach 4—5stündigem Kochen	c) nach 18stündigem Kochen
C	53,63	58,01	58,52
H	3,01	3,32	3,53
N	9,00	8,11	8,33
O	34,36	30,56	29,62
	100,00	100,00	100,00

2) auf den weissen Körper nach 4—5stündigem Kochen

C	58,63
H	3,13
N	7,71
O	30,53
	100,00

II. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrophenylessigsäure entstanden Säuren, welche lieferten

	a) bei Anwendung von 10 At. Na auf 1 Mol. Säure	b) bei Anwendung von 24 At. Na auf 1 Mol. Säure
C	61,01	66,97
H	4,12	3,86
N	6,49	7,39
O	28,38	21,78
	100,00	100,00

Zum Schlusse seien die bei vorstehender Arbeit erzielten Hauptresultate kurz zusammengefasst:

1. Bei Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Natracetessigester bei gewöhnlicher Temperatur entsteht in glatter Reaction der Dinitrophenylacetessigester.

2. In der Hitze findet hauptsächlich Zersetzung statt und bildet sich neben wenig Dinitrophenylacetessigester noch ein krystallinischer, weisser Körper der einfachsten Formel $C_8H_6N_2O_5$, dem aber — zufolge der Analyse seines Kaliumsalzes — wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{18}H_6O_{15}$ zukommt.

3. Beim Kochen des weissen Körpers mit alkoholischer Kalilauge bildet sich unter Reduction und Austritt von Stickstoff eine schwarze Säure, von vorläufig nicht bestimmter Formel.

4. Bei der Verseifung des Dinitrophenylacetessigesters mit alkoholischer Kalilauge entsteht ebenfalls unter Reduction und Austritt von Stickstoff eine schwarze Säure, die

jedoch erst nach längerem Kochen constante Zahlen liefert, nach welchen sie mit der aus dem weissen Körper erhaltenen identisch ist.

5. Verdünnte Schwefelsäure spaltet den Dinitrophenylacetessigester in Essigsäure, Alkohol und Dinitrophenylessigsäure, welche sich ihrerseits bei längerem Kochen theilweise in Dinitrotolnol und Kohlensäure zersetzt. Diese Zersetzung findet rasch und quantitativ statt, wenn die Dinitrophenylessigsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

6. Sowohl Alkalien wie Schwefelsäure spalten den Ester nur nach der Säurerichtung.

7. Durch Reduction der Dinitrophenylessigsäure mit Natriumamalgam entstehen ebenfalls je nach der angewandten Natriummenge verschieden weit reducirte schwarze Säuren, die in nächster Beziehung zu denen aus dem Ester und dem weissen Körper dargestellten stehen.